

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

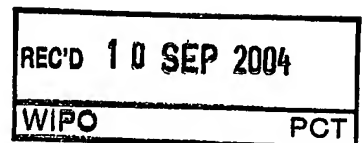
20. 7. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 1 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 9 8 4 2 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 9 8 4 2 1 ]



出 願 人  
Applicant(s): 宇部興産株式会社

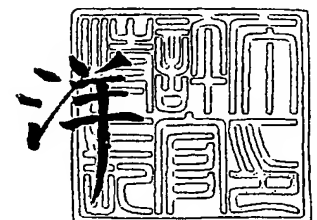
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 8 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 YT03701KW1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 安部 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 三好 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 桑田 孝明

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に 0.01～10 重量%の二重結合含有化合物および 0.01～10 重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 二重結合含有化合物が、下記一般式 (I)、

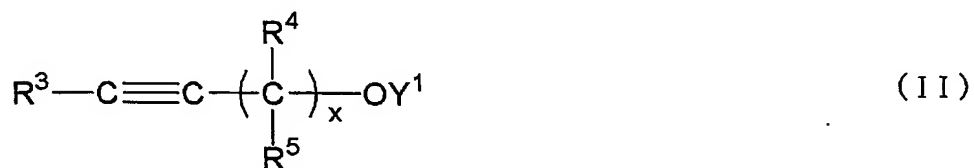
【化 1】



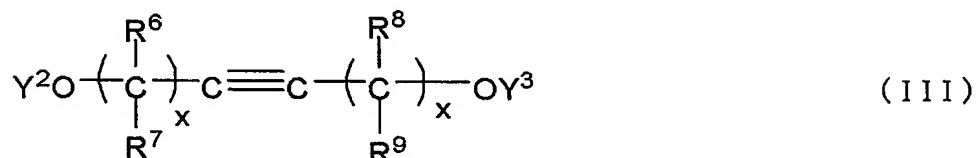
(式中、R¹、R²はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または水素原子を示す。) で表されるビニレンカーボネート誘導体である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】 三重結合含有化合物が、下記一般式 (II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、

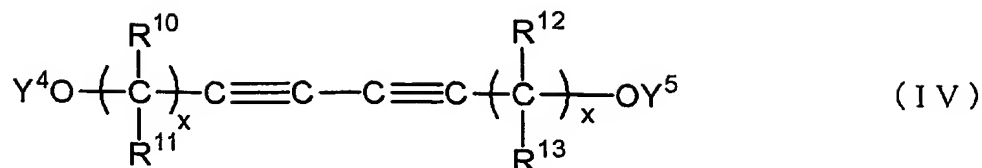
【化 2】



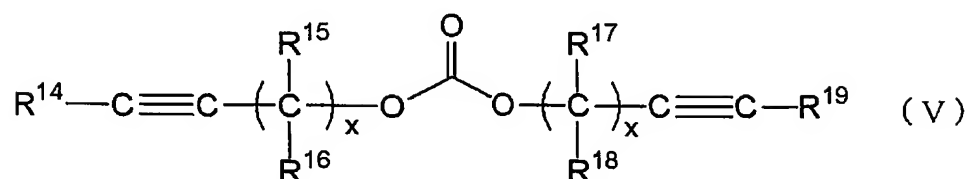
【化 3】



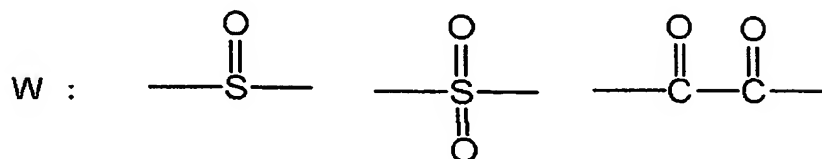
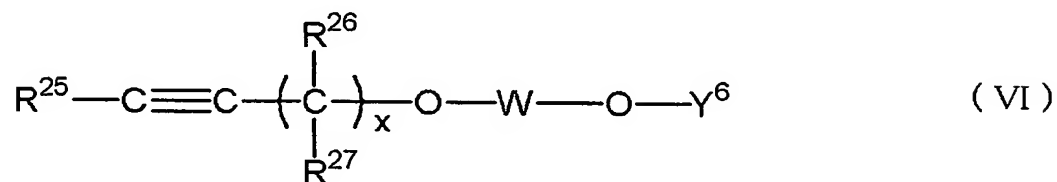
【化 4】



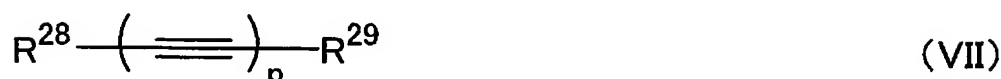
【化 5】



【化 6】



【化 7】



(式中、 $R^3 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、または水素原子を示す。また、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^6$ と $R^7$ 、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。式中、 $Y^1$ は、 $-\text{COOR}^{20}$ 、 $-\text{COR}^{20}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ 、 $Y^2$ は、 $-\text{COOR}^{21}$ 、 $-\text{COR}^{21}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{21}$ 、 $Y^3$ は、 $-\text{COOR}^{22}$ 、 $-\text{COR}^{22}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、 $Y^4$ は、 $-\text{COOR}^{23}$ 、 $-\text{COR}^{23}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{23}$ 、および $Y^5$ は、 $-\text{COOR}^{24}$ 、 $-\text{COR}^{24}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{24}$ を示し、前記 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基を示す。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、それ

ぞれ独立して炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 7～12 のアラルキル基、または水素原子を示す。また、 $R^{26}$ と $R^{27}$ は、互いに結合して炭素数 3～6 のシクロアルキル基を形成していても良い。Wはスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し、 $Y^6$ は、炭素数 1～12 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基または炭素数 7～12 のアラルキル基を示す。ただし、 $x$ は 1 または 2 の整数を示す。 $R^{28}$ は、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、アリール基を示し、 $R^{29}$ は、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、アリール基、または水素原子を示す。 $p$ は 1 または 2 の整数を示す。) で表されるアルキン誘導体である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 4】 正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水電解液中に 0.01～10 重量%の二重結合含有化合物および 0.01～10 重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】 正極がアルミニウム箔上に形成された正極合剤層からなり、該正極合剤層の密度が  $3.2 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$  である請求項 4 記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 負極が銅箔上に形成された負極合剤層からなり、該負極合剤層の密度が  $1.2 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$  である請求項 4 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 グラファイトが格子面 (002) の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 0.340 nm 以下である請求項 4 記載のリチウム二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

## 【0004】

このリチウム二次電池の電池特性を向上させるために、特許文献1～2には、ビニレンカーボネートが好適に用いられ、好ましい含有量は特許文献1では溶媒中0.01～10vol%、特許文献2では溶媒中0.1～5重量%であると記載されている。このような電解液系の特徴は、サイクル寿命の向上が示唆されている。しかしながら、リチウム二次電池の高容量化のために、正極や負極の合剤層の密度を大きくすることが検討されており、例えば、アルミニウム箔上に形成

される正極合剤層の密度が $3.2 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であったり、銅箔上に形成される負極合剤層の密度が $1.0 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ の場合には、サイクル数と共に電池内の電解液が液枯れなどの現象を起こし、サイクル寿命の低下を起こすことが分かった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平8-45545号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-185806号公報

#### 【0006】

本発明は、前記のようなりチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたりチウム二次電池を構成することができるりチウム二次電池に使用できる非水電解液、およびそれを用いたりチウム二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、非水溶媒に電解質塩が溶解されているりチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に $0.01 \sim 10$ 重量%の二重結合含有化合物および $0.01 \sim 10$ 重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるりチウム二次電池において、正極がりチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水電解液中に $0.01 \sim 10$ 重量%の二重結合含有化合物および $0.01 \sim 10$ 重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とするりチウム二次電池に関する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、該非水電解液中に特定量の二重結合含有化合物と、特定量の

三重結合含有化合物を併用することにより得られた非水電解液を高容量としたリチウム二次電池用に使用した場合には、従来の課題であった液枯れの現象が起きることなく、しかもサイクル特性が優れていることが分かった。その作用効果については、明らかではないが、二重結合含有化合物と三重結合含有化合物とを併用することにより、強固な被膜が負極上に形成されるのではないかと推定している。

本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。

【0009】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される二重結合含有化合物として、下記一般式 (I)、

【0010】

【化8】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または水素原子を示す。) で表されるビニレンカーボネート誘導体が好ましく、例えば、全てメチル基またはエチル基だけのように同一であってもよく、また、メチル基とエチル基のように異なった置換基であっても良い。

【0011】

前記一般式 (I) で表されるビニレンカーボネート誘導体の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、3-メチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3-ブチルビニレンカーボネート、3-tert-ブチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3,4-ジブチルビニレンカーボネート、3,4-ジtert-ブチルビニレンカーボネート、3-エチル-4-メチルビニレンカーボネート、3-メチル-4-ブチルビニレンカーボネート、3-メチル



- 4 - tert-ブチルビニレンカーボネートなどが挙げられる。

【0012】

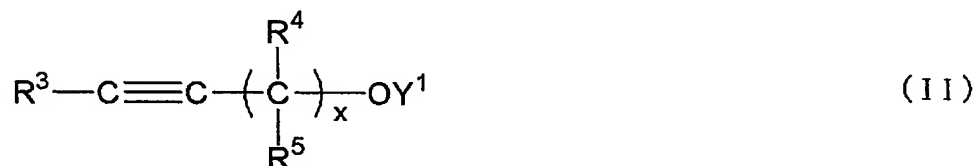
非水電解液中に含有される前記式 (I) で表されるビニレンカーボネート誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して 0.01～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0013】

また、本発明において、前記ビニレンカーボネート誘導体と共に、三重結合含有化合物が併用されるが、三重結合含有化合物としては、下記一般式 (II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII) で表されるアルキン誘導体を使用される。

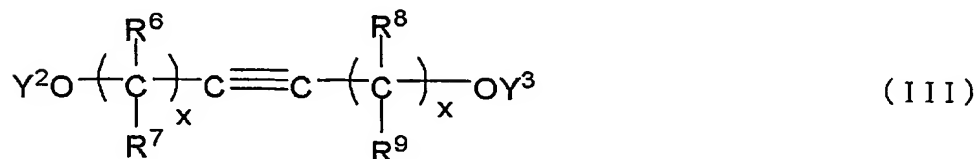
【0014】

【化 9】



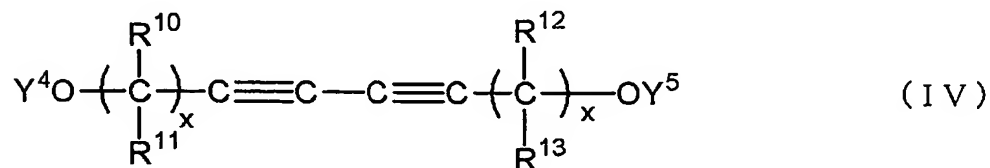
【0015】

【化 10】



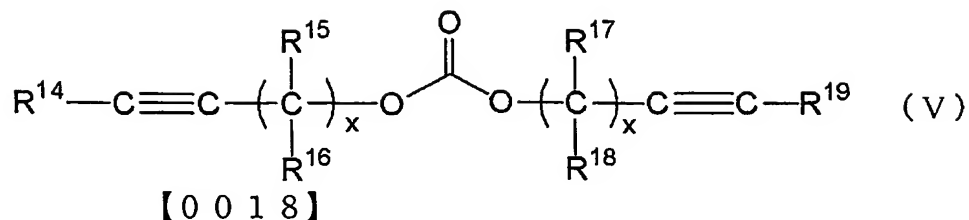
【0016】

【化 11】

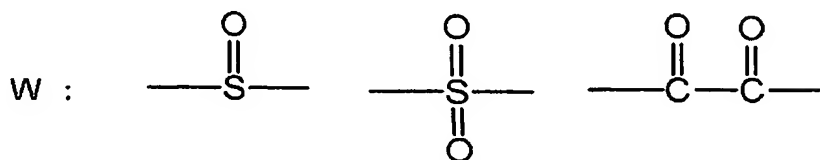
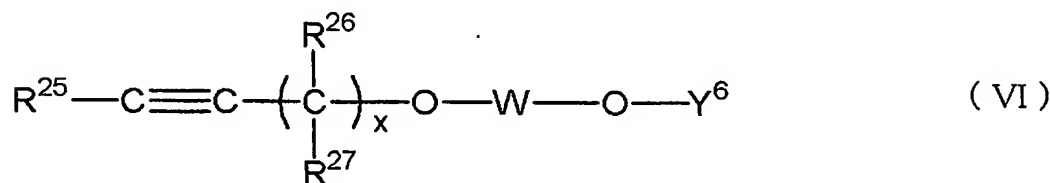


【0017】

【化 1 2】



【化 1 3】



【0019】

【化 1 4】



(式中、 $R^3 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、または水素原子を示す。また、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^6$ と $R^7$ 、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。式中、 $Y^1$ は、 $-\text{COOR}^{20}$ 、 $-\text{COR}^{20}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ 、 $Y^2$ は、 $-\text{COOR}^{21}$ 、 $-\text{COR}^{21}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{21}$ 、 $Y^3$ は、 $-\text{COOR}^{22}$ 、 $-\text{COR}^{22}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、 $Y^4$ は、 $-\text{COOR}^{23}$ 、 $-\text{COR}^{23}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{23}$ 、および $Y^5$ は、 $-\text{COOR}^{24}$ 、 $-\text{COR}^{24}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{24}$ を示し、前記 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基を示す。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子

を示す。また、 $R^{26}$ と $R^{27}$ は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。 $W$ はスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し、 $Y^6$ は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。ただし、 $x$ は1または2の整数を示す。 $R^{28}$ は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基を示し、 $R^{29}$ は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、または水素原子を示す。 $p$ は1または2の整数を示す。)

### 【0020】

前記一般式 (I I) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、 $Y^1 = -COOR^{20}$ の場合、2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2-プロピニルエチルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2-プロピニルプロピルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =プロピル基、 $x=1$ ]、2-プロピニルブチルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =ブチル基、 $x=1$ ]、2-プロピニルフェニルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =フェニル基、 $x=1$ ]、2-プロピニルシクロヘキシルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =シクロヘキシル基、 $x=1$ ]、2-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3$ =メチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、3-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=2$ ]、2-ペンチニルメチルカーボネート [ $R^3$ =エチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、1-メチル-2-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3=R^4$ =メチル基、 $R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、1, 1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、1, 1-ジエチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =エチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、1, 1-エチルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =エチル

基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =イソブチル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、1, 1-ジメチル-2-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3=R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、1-エチニルシクロヘキシルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ と $R^5$ が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、1, 1-フェニルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =フェニル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、1, 1-ジフェニル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =フェニル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、1, 1-ジメチル-2-プロピニルエチルカーボネート [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =エチル基、 $x=1$ ]などが挙げられる。 $Y^1=-COR^{20}$ の場合、酢酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1-メチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、プロピオン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、酪酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =プロピル基、 $x=1$ 〕、安息香酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =フェニル基、 $x=1$ 〕、シクロヘキシルカルボン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =シクロヘキシル基、 $x=1$ 〕、酢酸2-ブチニル [ $R^3$ =メチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸3-ブチニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=2$ 〕、酢酸2-ペンチニル [ $R^3$ =エチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1-メチル-2-ブチニル [ $R^3=R^4$ =メチル基、 $R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1, 1-ジエチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =エチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1, 1-エチルメチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =エチル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =イソブチル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、酢酸1, 1

ージメチルー2-ブチニル [ $R^3=R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、酢酸1-エチニルシクロヘキシル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ と $R^5$ が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、酢酸1, 1-フェニルメチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =フェニル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、酢酸1, 1-ジフェニルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =フェニル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、プロピオン酸1, 1-ジメチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =エチル基、 $x=1$ ]などが挙げられる。 $Y^1=-SO_2R^{20}$ の場合、メタンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1-メチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =メチル基、 $R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、エタンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =エチル基、 $x=1$ ]、プロパンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =プロピル基、 $x=1$ ]、p-トルエンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =p-トリル基、 $x=1$ ]、シクロヘキシルスルホン酸2-プロピニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =シクロヘキシル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸2-ブチニル [ $R^3$ =メチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸3-ブチニル [ $R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=2$ ]、メタンスルホン酸2-ペンチニル [ $R^3$ =エチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1-メチルー2-ブチニル [ $R^3=R^4$ =メチル基、 $R^5$ =水素原子、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1, 1-ジメチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1, 1-ジエチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4=R^5$ =エチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1, 1-エチルメチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =エチル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1, 1-イソブチルメチルー2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =イソブチル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸1, 1-ジメチルー2-ブチニル [ $R^3=R^4=R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスル

ホン酸 1-エチニルシクロヘキシル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ と $R^5$ が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ =フェニル基、 $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-ジフェニル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ = $R^5$ =フェニル基、 $R^{20}$ =メチル基、 $x=1$ ]、エタンスルホン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3$ =水素原子、 $R^4$ = $R^5$ =メチル基、 $R^{20}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

### 【0021】

前記一般式 (I I I) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、 $Y^2 = -COOR^{21}$  および  $Y^3 = -COOR^{22}$  の場合、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメチルカーボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジエチルカーボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]、3-ヘキシシン-2, 5-ジオール ジメチルジカーボネート [ $R^6 = R^8$ =メチル基、 $R^7 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、3-ヘキシシン-2, 5-ジオール ジエチルジカーボネート [ $R^6 = R^8$ =メチル基、 $R^7 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシシン-2, 5-ジオール ジメチルジカーボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =メチル基、 $R^{21} = R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシシン-2, 5-ジオール ジエチルジカーボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =メチル基、 $R^{21} = R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。 $Y^2 = -COR^{21}$  および  $Y^3 = -COR^{22}$  の場合、2-ブチン-1, 4-ジオール ジアセテート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジアセテート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジプロピオネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]、3-ヘキシシン-2, 5-ジオール ジアセテート [ $R^6 = R^8$ =メチル基、 $R^7 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、3-ヘキシシン-2, 5-ジオール ジプロピオネート [ $R^6 = R^8$ =メチル基、 $R^7 = R^9$ =水素原子、 $R^{21} = R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]

ル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジアセテート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジプロピオネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{121}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。 $Y^2=-SO_2R^{21}$ および $Y^3=-SO_2R^{22}$ の場合、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^6=R^8$ =メチル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^6=R^8$ =メチル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

#### 【0022】

前記一般式 (IV) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、 $Y^4=-COOR^{23}$ および $Y^5=-COOR^{24}$ の場合、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジメチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジエチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジメチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジエチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。 $Y^4=-COR^{23}$ および $Y^5=-COR^{24}$ の場合、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジアセテート [ $R^{10}$

$=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジプロピオネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジアセテート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジプロピオネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]などが挙げられる。 $Y^4=-SO_2R^{23}$ および $Y^5=-SO_2R^{24}$ の場合、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

### 【0023】

前記一般式 (V) で表されるアルキン誘導体の具体例としては、例えば、ジプロパルギルカーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =水素原子、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-プロピニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{16}=R^{18}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(2-ブチニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =メチル基、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $x=1$ ]、ジ(3-ブチニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =水素原子、 $x=2$ ]、ジ(2-ペンチニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =エチル基、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-ブチニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{19}$ =メチル基、 $R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $x=1$ ]、2-プロピニル 2-ブチニルカーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $R^{19}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$



=メチル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)カーボネート〔 $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1-エチルメチル-2-プロピニル)カーボネート〔 $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =エチル基、 $R^{16}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル)カーボネート〔 $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =イソブチル基、 $R^{16}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)カーボネート〔 $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)カーボネート〔 $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}$ と $R^{16}$ が結合=ペンタメチレン基、 $R^{17}$ と $R^{18}$ が結合=ペンタメチレン基、 $x=1$ 〕が挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

#### 【0024】

前記一般式(VI)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Wがスルホキシド基の場合、ジ(2-プロピニル)サルファイト〔 $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルファイト〔 $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(2-ブチニル)サルファイト〔 $R^{25}$ =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ブチニル基、 $x=1$ 〕、ジ(3-ブチニル)サルファイト〔 $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=3$ -ブチニル基、 $x=2$ 〕、ジ(2-ペンチニル)サルファイト〔 $R^{25}$ =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ペンチニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-ブチニル)サルファイト〔 $R^{25}=R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-ブチニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)サルファイト〔 $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ , 1-ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)サルファイト〔 $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =エチル基、 $Y^6=1$ , 1-ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト〔 $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =エチル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1-イソブチル-

1-メチル-2-プロピニル) サルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =イソブチル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6$ =1-イソブチル-1-メチル-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル) サルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6$ =1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル) サルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ と $R^{27}$ が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6$ =1-エチニルシクロヘキシル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル) サルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =フェニル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6$ =1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル) サルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =フェニル基、 $Y^6$ =1, 1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、メチル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =メチル基、 $x=1$ ]、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =メチル基、 $x=1$ ]、エチル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =エチル基、 $x=1$ ]、フェニル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =フェニル基、 $x=1$ ]、シクロヘキシル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =シクロヘキシル基、 $x=1$ ]などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

#### 【0025】

前記一般式(VI)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Wがスルホン基の場合、ジ(2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(2-ブチニル) サルフェート [ $R^{25}$ =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(3-ブチニル) サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =3-ブチニル基、 $x=2$ ]、ジ(2-ペンチニル) サルフェート [ $R^{25}$ =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =2-ペンチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-ブ

チニル) サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=1-\text{メチル}-2-\text{ブチニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1-ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{エチル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1-ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{エチル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1-\text{エチル}-1-\text{メチル}-2-\text{プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{イソブチル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1-\text{イソブチル}-1-\text{メチル}-2-\text{プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル) サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1-ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}$ と $R^{27}$ が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1-\text{エチニルシクロヘキシル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{フェニル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1-\text{メチル}-1-\text{フェニル}-2-\text{プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{フェニル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、メチル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{メチル基}$ 、 $x=1$ ]、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{メチル基}$ 、 $x=1$ ]、エチル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{エチル基}$ 、 $x=1$ ]、フェニル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{フェニル基}$ 、 $x=1$ ]、シクロヘキシル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{シクロヘキシル基}$ 、 $x=1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

#### 【0026】

前記一般式 (VI) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Wが

オギザリル基の場合、ジ(2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=2\text{-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=1\text{-メチル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(2-ブチニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{メチル基}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=2\text{-ブチニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(3-ブチニル)オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=3\text{-ブチニル基}$ 、 $x=2$ ]、ジ(2-ペンチニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{エチル基}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=2\text{-ペンチニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-ブチニル)オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=1\text{-メチル-2-ブチニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1, 1\text{-ジメチル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{エチル基}$ 、 $Y^6=1, 1\text{-ジエチル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{エチル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1\text{-エチル-1-メチル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{イソブチル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1\text{-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1, 1\text{-ジメチル-2-ブチニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}$ と $R^{27}$ が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1\text{-エチニルシクロヘキシル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{フェニル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1\text{-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル)オギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{フェニル基}$ 、 $Y^6=1, 1\text{-ジフェニル-2-プロピニル基}$ 、 $x=1$ ]、メチル 2-プロピニルオギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{メチル基}$ 、 $x=1$ ]、メチル 1-メチル-2-プロピニルオギザレート [ $R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=$

メチル基、 $x=1$ 〕、エチル 2-プロピニルオギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$   
=水素原子、 $Y^6$ =エチル基、 $x=1$ 〕、フェニル 2-プロピニルオギザレ  
ート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =フェニル基、 $x=1$ 〕、シクロヘキシ  
ル 2-プロピニルオギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =シクロ  
ヘキシル基、 $x=1$ 〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何  
ら限定されるものではない。

### 【0027】

前記一般式 (V I I) で表されるアルキン誘導体の具体例としては、例えば、  
2-ペンチン [ $R^{28}$ =メチル基、 $R^{29}$ =エチル基、 $p=1$ ]、1-ヘキシン [ $R$   
 $^{28}$ =ブチル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、2-ヘキシン [ $R^{28}$ =プロピル基、  
 $R^{29}$ =メチル基、 $p=1$ ]、3-ヘキシン [ $R^{28}=R^{29}$ =エチル基、 $p=1$ ]、  
1-ヘプチン [ $R^{28}$ =ペンチル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、1-オクチン [ $R$   
 $^{28}$ =ヘキシル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、2-オクチン [ $R^{28}$ =メチル基  
、 $R^{29}$ =ペンチル基、 $p=1$ ]、4-オクチン [ $R^{28}=R^{29}$ =プロピル基、 $p=$   
 $1$ ]、1-デシン [ $R^{28}$ =オクチル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、1-ドデシ  
ン [ $R^{28}$ =デシル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、フェニルアセチレン [ $R^{28}$ =  
フェニル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、1-フェニル-1-プロピン [ $R^{28}$ =  
フェニル基、 $R^{29}$ =メチル基、 $p=1$ ]、1-フェニル-1-ブチン [ $R^{28}$ =フ  
ェニル基、 $R^{29}$ =エチル基、 $p=1$ ]、1-フェニル-1-ペンチン [ $R^{28}$ =フ  
ェニル基、 $R^{29}$ =プロピル基、 $p=1$ ]、1-フェニル-1-ヘキシン [ $R^{28}$ =  
フェニル基、 $R^{29}$ =ブチル基、 $p=1$ ]、ジフェニルアセチレン [ $R^{28}=R^{29}$ =  
フェニル基、 $p=1$ ]、4-エチニルトルエン [ $R^{28}$ = $p$ -トリル基、 $R^{29}$ =水  
素原子、 $p=1$ ]、4-*tert*-ブチルフェニルアセチレン [ $R^{28}$ =4-*te*  
*rt*-ブチルフェニル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、1-エチニル-4-フル  
オロベンゼン [ $R^{28}$ = $p$ -フルオロフェニル基、 $R^{29}$ =水素原子、 $p=1$ ]、1  
、4-ジエチニルベンゼン [ $R^{28}$ = $p$ -エチニルフェニル基、 $R^{29}$ =水素原子、  
 $p=1$ ]、ジシクロヘキシルアセチレン [ $R^{28}=R^{29}$ =シクロヘキシル基、 $p=$   
 $1$ ]、1,4-ジフェニルブタジイン [ $R^{28}=R^{29}$ =フェニル基、 $p=2$ ]、な  
どが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではな

い。

### 【0028】

前記アルキン誘導体において、前記一般式 (I I)、(I I I)、(I V)、(V)、(V I)、(V I I) で表されるアルキン誘導体の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと、十分な被膜が形成されず、期待した電池特性が得られないので、電解液の重量に対して 0.01~10 重量%、特に 0.1~5 重量%の範囲が好ましい。

### 【0029】

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、ブチレンカーボネート (B C) などの環状カーボネート類や、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$  B L) などのラクトン類、ジメチルカーボネート (D M C)、メチルエチルカーボネート (M E C)、ジエチルカーボネート (D E C)、メチルプロピルカーボネート (M P C)、メチルブチルカーボネート (M B C) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、アジポニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、リン酸トリメチルやリン酸トリオクチルなどのリン酸エステル類、1,3-プロパンスルホン、ジビニルスルホンなどの S=O 含有化合物などが挙げられる。

### 【0030】

これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエーテル類の組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせが好ましい。環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は

、容量比率で1:9~10:0、好ましくは2:8~7:3とするのがよい。

#### 【0031】

本発明で使用される電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質塩は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩は、前記の非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~2.5M、さらに好ましくは0.7~2.0Mの濃度で溶解されて使用される。

#### 【0032】

本発明の電解液は、例えば、前記したエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネートのような非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解し、前記一般式(I)で表されるビニレンカーボネート誘導体のような二重結合含有化合物および前記一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)で表されるアルキン誘導体のような三重結合含有化合物を溶解することにより得られる。

#### 【0033】

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

#### 【0034】

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含む(溶解)させる方法としては、(1)あらかじめ非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含むさせる方法、(2)注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含むさせる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。

## 【0035】

さらに、本発明の電解液において、例えば、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、*o*-ターフェニル、*tert*-ブチルベンゼン、1-フルオロ-4-*tert*-ブチルベンゼン、*tert*-アミルベンゼン、*o*-ターフェニルの部分水素化物（1, 2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビシクロヘキシル、1, 2-ジフェニルシクロヘキサン、*o*-シクロヘキシルビフェニル、以下*m*-体、*p*-体の場合も同様）、*m*-ターフェニルの部分水素化物、*p*-ターフェニルの部分水素化物等の芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を非水電解液の重量に対して0.1～5重量%使用することにより過充電時の電池の安全性を確保することができる。

## 【0036】

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

## 【0037】

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ （ $0.01 < x < 1$ ）などが挙げられる。また、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

## 【0038】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンプラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時



間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

#### 【0039】

負極（負極活物質）としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面（002）の面間隔（ $d_{002}$ ）が0.340 nm以下であることが好ましく、0.335～0.340 nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルローズ（CMC）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

#### 【0040】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

#### 【0041】

本発明においては、有効な添加剤の効果を得るために、電極材料層の密度が重要である。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は3.2～4.0 g/cm<sup>3</sup>が好ましく、更に好ましくは3.3～3.9 g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは3.4～3.8 g/cm<sup>3</sup>。正極合剤密度が4.0 g/cm<sup>3</sup>を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は1.3～2.0 g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは1.4～1.9 g/cm<sup>3</sup>。

3、最も好ましくは $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の間である。負極合剤層の密度が $2.0 \text{ g/cm}^3$ を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。

#### 【0042】

また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

#### 【0043】

また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池などが一例として挙げられる。

#### 【0044】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が $4.2 \text{ V}$ より大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が $4.3 \text{ V}$ のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、 $2.5 \text{ V}$ 以上とすることができ、さらに $2.8 \text{ V}$ 以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常 $0.1 \sim 3 \text{ C}$ の定電流放電で使用する。また、本発明におけるリチウム二次電池は、 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ と広い範囲で充放電することができるが、好ましくは $0 \sim 80^\circ\text{C}$ である。

#### 【0045】

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガスケットなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上）を備えつけても良い。

#### 【0046】

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または

並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下、本発明について、実施例および比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0048】

##### 実施例 1

##### 〔非水電解液の調製〕

EC:PC:MEC（容量比）＝30:5:65の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に対して2-プロピニルメチルカーボネートを0.1重量%、ビニレンカーボネートを3重量%となるように加えた。

#### 【0049】

##### 〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO<sub>2</sub>（正極活物質）を94重量%、アセチレンブラック（導電剤）を3重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を3重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリエチレン微多孔性フィルムのセパレータ（厚さ20μm）を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60℃の空気を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5g/cm<sup>3</sup>であり、負極の電極密度は1.6g/cm<sup>3</sup>であった。正極の電極層の

厚さ（集電体片面当たり）は  $70\text{ }\mu\text{m}$  であり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は  $60\text{ }\mu\text{m}$  であった。

この 18650 電池を用いて、高温（ $60^{\circ}\text{C}$ ）下、 $2.2\text{ A}$ （ $1\text{ C}$ ）の定電流で  $4.2\text{ V}$  まで充電した後、終止電圧  $4.2\text{ V}$  として定電圧下に合計 3 時間充電した。次に  $2.2\text{ A}$ （ $1\text{ C}$ ）の定電流下、終止電圧  $3.0\text{ V}$  まで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、二重結合含有化合物としてビニレンカーボネートを 3 重量%含有し、三重結合含有化合物を添加しない  $1\text{ M LiPF}_6\text{-EC/PC/MEC}$ （容量比  $30/5/65$ ）を非水電解液として用いた場合（比較例 1）とはほぼ同等であり、300 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100%としたときの放電容量維持率は  $79.2\%$  であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

#### 【0050】

##### 実施例 2～4

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 0.5 重量%、1 重量%、5 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

#### 【0051】

##### 実施例 5

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 1 重量%、0.1 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

#### 【0052】

##### 実施例 6

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 1 重量%、5 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0053】

## 実施例 7

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、メタンスルホン酸 2-プロピニルを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0054】

## 実施例 8

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメチルカーボネートを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0055】

## 実施例 9

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメタンスルホネートを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0056】

## 実施例 10

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジメチルジカーボネートを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0057】

## 実施例 11

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジプロパルギルカーボネートを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0058】

##### 実施例12

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(2-プロピニル)サルファイトを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0059】

##### 実施例13

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(2-プロピニル)オギザレートを非水電解液に対して0.2重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0060】

##### 実施例14

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、フェニルアセチレンを非水電解液に対して0.1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0061】

##### 実施例15

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、メタンスルホン酸2-プロピニルを非水電解液に対して1重量%使用し、正極(正極活物質)として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0062】

## 実施例 16

EC:DMC:DEC (容量比) = 30:20:50 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  をそれぞれ、0.9M、0.1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに、1,3-プロパンスルホン (PS) およびシクロヘキシルベンゼン (CHB) をそれぞれ非水電解液に対して 1 重量%、2 重量% 添加し、さらに添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 1 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0063】

## 実施例 17

EC:DMC:DEC (容量比) = 30:20:50 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにビフェニル (BP) およびシクロヘキシルベンゼン (CHB) をそれぞれ非水電解液に対して 0.5 重量%、2 重量% 添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)サルファイトおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 0.5 重量%、1 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0064】

## 実施例 18

EC:DMC:DEC (容量比) = 30:20:50 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに *tert*-ブチルベンゼン (TBB) およびシクロヘキシルベンゼン (CHB) をそれぞれ非水電解液に対して 1 重量% 添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)サルファイトおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 0.5 重量%、1 重量% 使用したほかは、実施例 1

と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0065】

##### 実施例 19

EC:DMC:DEC (容量比) = 30:20:50の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにtert-アミルベンゼン (TAB) およびシクロヘキシルベンゼン (CHB) をそれぞれ非水電解液に対して1重量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)サルファイトおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ0.5重量%、1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0066】

##### 比較例 1

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、ビニレンカーボネートを非水電解液に対して3重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0067】

##### 比較例 2

添加剤として、ビニレンカーボネートを使用せず、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して3重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0068】

##### 比較例 3

加圧成型条件を代えてアルミニウム箔上に形成された正極合剤層の密度が3.1 g/cm<sup>3</sup>となるように、塗布、乾燥、加圧成型、加熱処理して得られた正極と、銅箔上に形成された負極合剤層の密度が1.1 g/cm<sup>3</sup>となるように、塗



布、乾燥、加圧成型、加熱処理して得られた負極を使用し、添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、ビニレンカーボネートを非水電解液に対して3重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0069】

##### 比較例 4

比較例3と同様な正極、負極を使用し、添加剤として、ビニレンカーボネートを使用せず、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して3重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0070】

【表 1】

実施例	正極	化合物	添加量 wt%	VC 添加量 wt%	電解液組成(容量比)	初期 放電容量 (相対値)	300サイクル 放電容量 維持率(%)
1	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	0.1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	79.2
2	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	0.5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	82.1
3	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	82.5
4	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.1
5	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	1	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	78.3
6	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	1	5	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.1
7	LiCoO <sub>2</sub>	メタンスルホン酸 2-プロピニル	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	82.7
8	LiCoO <sub>2</sub>	2-ブテン-1, 4- ジオールジメチル カーボネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.3
9	LiCoO <sub>2</sub>	2-ブテン-1, 4- ジオールジメタン スルホネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.4
10	LiCoO <sub>2</sub>	2, 4-ヘキサジイ ン-1, 6-ジオール ジメチルジカー ボネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.3
11	LiCoO <sub>2</sub>	ジプロパルギル カーボネート	0.5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.5
12	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル) サルファイト	0.5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	82.5
13	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル) オギザレート	0.2	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.7
14	LiCoO <sub>2</sub>	フェニルアセチレン	0.1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.4
15	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	メタンスルホン酸 2-プロピニル	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	0.87	80.8
16	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	1	1	0.9M LiPF <sub>6</sub> +0.1M LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> EG/DMG/DEC=30/20/50 +PS 1wt%+CHB 2wt%	1.00	82.2
17	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル) サルファイト	0.5	1	1M LiPF <sub>6</sub> EG/DMG/DEC=30/20/50 +BP 0.5wt%+CHB 2wt%	1.00	81.1
18	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル) サルファイト	0.5	1	1M LiPF <sub>6</sub> EG/DMG/DEC=30/20/50 +TBB 1wt%+CHB 1wt%	1.00	81.4
19	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル) サルファイト	0.5	1	1M LiPF <sub>6</sub> EG/DMG/DEC=30/20/50 +TAB 1wt%+CHB 1wt%	1.00	81.8
比較例							
1	LiCoO <sub>2</sub>	なし	0	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	64.3
2	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	3	0	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	65.8
3	LiCoO <sub>2</sub>	なし	0	3	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	82.2
4	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	3	0	1M LiPF <sub>6</sub> EG/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.4

## 【 0 0 7 1 】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は円筒電池に関するものであるが、本発明はコイン形、角柱形の電池にも適用される。

## 【 0 0 7 2 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水電解液中に 0.01～10 重量%のビニレンカーボネートのような二重結合含有化合物および 0.01～10 重量%の 2-プロピニルメチルカーボネートのような三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池、およびそれに使用される非水電解液に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 9 8 4 2 1
受付番号	5 0 3 0 1 1 8 6 6 7 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 7 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 7月17日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 1 9 8 4 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 1 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
氏 名	宇部興産株式会社